



TITLE:

# Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Iridium( Digest\_要約 )

AUTHOR(S):

Chang, Yunghung

---

CITATION:

Chang, Yunghung. Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Iridium. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18471>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2015-05-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	張 永 宏
論文題目	Studies on PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Iridium (PNP ピンサー型ホスファアルケンイリジウム錯体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>P=C 二重結合化合物であるホスファアルケン、極めて低いエネルギー準位に <math>\pi^*</math> 軌道を持ち、遷移金属に対して強い <math>\pi</math> 受容性を示す。本論文は、この特異な配位子特性を利用して、反応性に優れた PNP ピンサー型イリジウム錯体を合成できることを示したものであり、序論と本論 5 章により構成されている。</p> <p>序論では、本研究の背景と目的、ならびに本論文の概要を述べている。</p> <p>1 章では、2,6-ビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子 (BPEP) を有する PNP ピンサー型 Ir(I) 錯体 <b>1</b> を合成し、この錯体がアルコールによるアミンの <i>N</i>-アルキル化反応に高い触媒活性を示すことを述べている。従来、この触媒反応に対しては、Lewis 酸性の強い Ir(III) や Ru(II) などの錯体が高い触媒活性を示し、Lewis 酸性の低い Ir(I) 錯体を用いる場合には、触媒活性の発現と維持に化学量論量の強塩基の添加が必要であった。これに対して、錯体 <b>1</b> を触媒に用いると、触媒量の CsOH の存在下、芳香族および脂肪族一級アミンの <i>N</i>-アルキル化反応が効率的に進行した。また、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を塩基に用いて二級アミンとベンジルアルコールから対応する三級アミンが合成できることを示している。</p> <p>2 章では、プロトンの可逆的な付加脱離に活性なノンイノセント PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 (PPEP) を合成し、その配位錯体が、金属-配位子協同作用によるアンモニアやアミンの N-H 結合切断に高い反応性を示すことを述べている。[Ir(Cl)(BPEP)] (<b>1</b>) をトルエン中で加熱すると BPEP 配位子の一方のホスファエテニル基で P=C 結合への C-H 付加を伴う分子内環化が起こり、ピリジンの 2,6 位にホスファニルメチル基とホスファエテニル基をそれぞれ持つ非対称 PNP ピンサー型錯体 [Ir(Cl)(PPEP)] (<b>2</b>) が定量的に生成した。錯体 <b>2</b> は塩基 (<i>t</i>-BuOK) により脱プロトン化され、脱芳香化ピリジン骨格を有する K[Ir(Cl)(PPEP*)] (<b>3</b>) に変換された。この錯体は [K(18-crown-6)][Ir(Cl)(PPEP*)] (<b>3a</b>) として単離され、X 線構造解析によりその結晶構造が解明されている。錯体 <b>3</b> は、アンモニアと室温で速やかに反応し、対応するアミド錯体 [Ir(NH<sub>2</sub>)(PPEP)] (<b>4</b>) を与えた。理論計算を用いた反応経路探索により、この反応が、(1) イリジウムへのアンモニアの配位、(2) 金属-配位子協同作用による N-H 結合の切断、(3) クロリド配位子の解離の、三つの反応過程を経由して進行することが示された。また、各反応過程における錯体構造の変化が詳しく解析され、N-H 結合活性化反応が、イリジウムからホスファエテニル基への強い <math>\pi</math> 逆供与により、効果的に促進される様子が明らかにされている。</p> <p>3 章では、一連のパラ置換アニリンを反応基質とし、錯体 <b>3a</b> による N-H 結合切断機構について、反応速度論と理論計算を用いて解析している。まず、錯体 <b>3a</b> とアニリンとの反応について詳細な速度論検討が行われ、錯体 <b>3a</b> とアニリンとの会合によって生じる [K(18-crown-6)][Ir(Cl)(PhNH<sub>2</sub>)(PPEP*)] を経由してアニリド錯体 [Ir(NHPh)(PPEP)] が生成することが示された。また、一連のパラ置換アニリンの反応性に二つの変動領域が存在することが見出された。すなわち、電子求引性置換基を持つ比較的酸性度の高いアニ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	張 永 宏
<p>リン誘導体の反応性が <math>pK_a</math> に比例して直線的に変化するのに対して、電子供与性基をもつアニリン誘導体の反応性は <math>pK_a</math> から予測されるよりも明らかに高かった。この理由について理論計算を用いた解析が行われ、比較的酸性度の高いアミン基質の反応が PPEP* 配位子による脱プロトン化反応と見なせるのに対して、酸性度の低いアミン基質の反応では Lewis 酸性の金属中心への配位が重要であり、これによって酸性度の向上した N-H 結合から PPEP* 配位子によるプロトン引き抜きが起こることが見出された。すなわち、金属-配位子協同作用による結合活性化機構が有効に働いていることが示された。</p> <p>4 章では、脱芳香化 PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 (PPEP*) を有するイリジウム錯体を用いて、二分子のアセトニトリルの C-H 結合を連続的に切断できることを示している。アミド錯体 <math>[\text{Ir}(\text{NH}_2)(\text{PPEP})]</math> (<b>4</b>) は電子豊富な錯体であるが、塩基によって容易に脱プロトン化され、<math>\text{K}[\text{Ir}(\text{NH}_2)(\text{PPEP}^*)]</math> (<b>5</b>) に誘導化された。錯体 <b>5</b> は二分子のアセトニトリルと室温で瞬時に反応し、ビス(シアノメチル)錯体 <math>\text{K}[\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CN})_2(\text{PPEP})]</math> (<b>6</b>) に変換された。錯体 <b>6</b> の結晶構造にはイリジウムから PPEP 配位子への強い <math>\pi</math> 逆供与に伴う <math>\text{P}=\text{C}</math> 結合の顕著な伸長が認められ、ホスファアルケンの強い <math>\pi</math> 受容性によって電子密度の高いアニオン性錯体 <b>6</b> が効果的に安定化されている様子が明らかにされた。</p> <p>5 章では、一連の PPEP* 配位錯体 <math>[\text{Ir}(\text{L})(\text{PPEP}^*)]</math> (<math>\text{L} = \text{Cl}^-</math> (<b>3</b>), <math>\text{CO}</math> (<b>7</b>), <math>t\text{-BuNC}</math> (<b>8</b>), <math>\text{PMe}_3</math> (<b>9</b>)) を用いて、アルコールによるアミンの触媒的 <i>N</i>-アルキル化反応が、中性条件下で効率的に進行することを述べている。まず、配位子 <math>\text{L}</math> と反応条件の選択により、対応する <i>N</i>-アルキル化アミンとイミンがそれぞれ高選択的に合成できることが明らかにされた。さらに、PPEP と PPEP* 間のノンイノセント挙動を伴う触媒サイクルを用いて、この結果を合理的に説明できることが示されている。</p> <p>以上、本研究では、ホスファアルケン部位を組み込んだ PNP ピンサー型イリジウム錯体が新たに合成され、ホスファアルケンの強い <math>\pi</math> 受容性を利用して金属-配位子協同作用による結合活性化能を大幅に向上できることが明らかにされた。本研究の知見は、錯体触媒化学に新規性の高い配位子デザイン法を提供するものであり、新触媒の開発と触媒の効率化に活用される成果であると評価される。</p>			